

LC/MS Application News No.89

LC/MS によるジンクピリチオンの分析

ジンクピリチオンはフケ防止用シャンプーの抗菌剤や船舶用塗料中の防かび剤として使用されています。

最近、このジンクピリチオンが環境ホルモンの疑いがあるとして注目されています。この化合物は難揮発性であり、HPLCによる方法が有効ですが、HPLCで測定した場合、システム由来の銅イオンの影響でジンクピリチオン中の亜鉛が銅に置換され銅ピリチオンで検出されます。従って銅ピリチオンが存在する場合には総量での測定となります。

今回はLC/MSによる測定を試みました。使用したカラムはジンクピリチオンが金属と配位しやすいため、50mmの短いC8カラムを使用しました。Fig.1には測定された銅ピリチオンのマスペクトルを示しました。マスペクトル中で確認されたイオンはプロトン負荷の擬分子イオンが $m/z=316$ に観察され、また、銅由来の同位体イオンである $m/z=318$ も観察されました。フラグメンター電圧を200Vにした場合、フラグメントイオンが観察され、さらに

Naの負荷イオンも強く観察されました。この結果からSIMモードにおいては $m/z=316$ をモニターイオンとして測定しました。Fig.2, 3にSIMクロマトグラムおよび検量線を示しました。その結果、10ppbにおいて $S/N>30$ 以上で検出することが可能であり、 $S/N=3$ 程度を検出限界とした場合1ppb程度の測定が可能と考えられます。直線性に関しても10、100、1000ppbでの相関係数は0.999と良好でした。

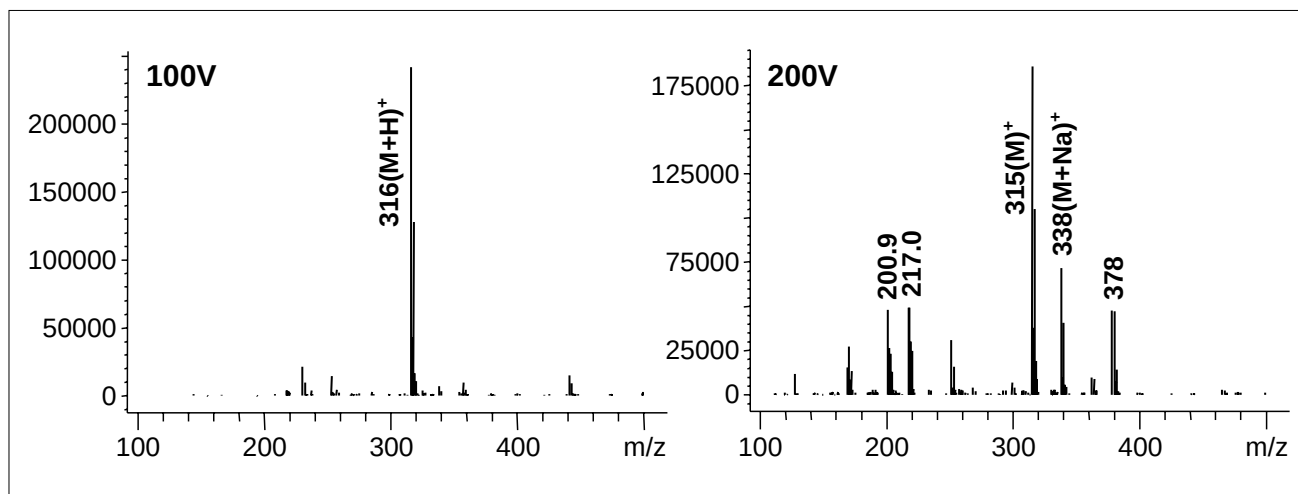


Fig.1 Mass spectra of copper pyriethione

Table 1 HPLC and MS conditions

HPLC		MS	
Instrument	: Agilent 1100	Instrument	: Agilent 1100MSD SL
Column	: Zorbax Eclips XDB C8 (50mm, 2.1mm, 5μm)	Mass range	: m/z 100 ~ 400
Mobile phase A	: CH_3CN	Ionization	: Electrospray
Mobile phase B	: 2mM $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ A / B = 20/80 – (10min) – 10/0	Fragmentor	: 100V
Flow rate	: 0.5 ml/min	Nebulizer	: N_2 (50 psi)
Oven temp.	: 40 °C	Drying gas	: N_2 (10 L/min, 350 °C)
Injection vol.	: 30μl	Mode	: Positive



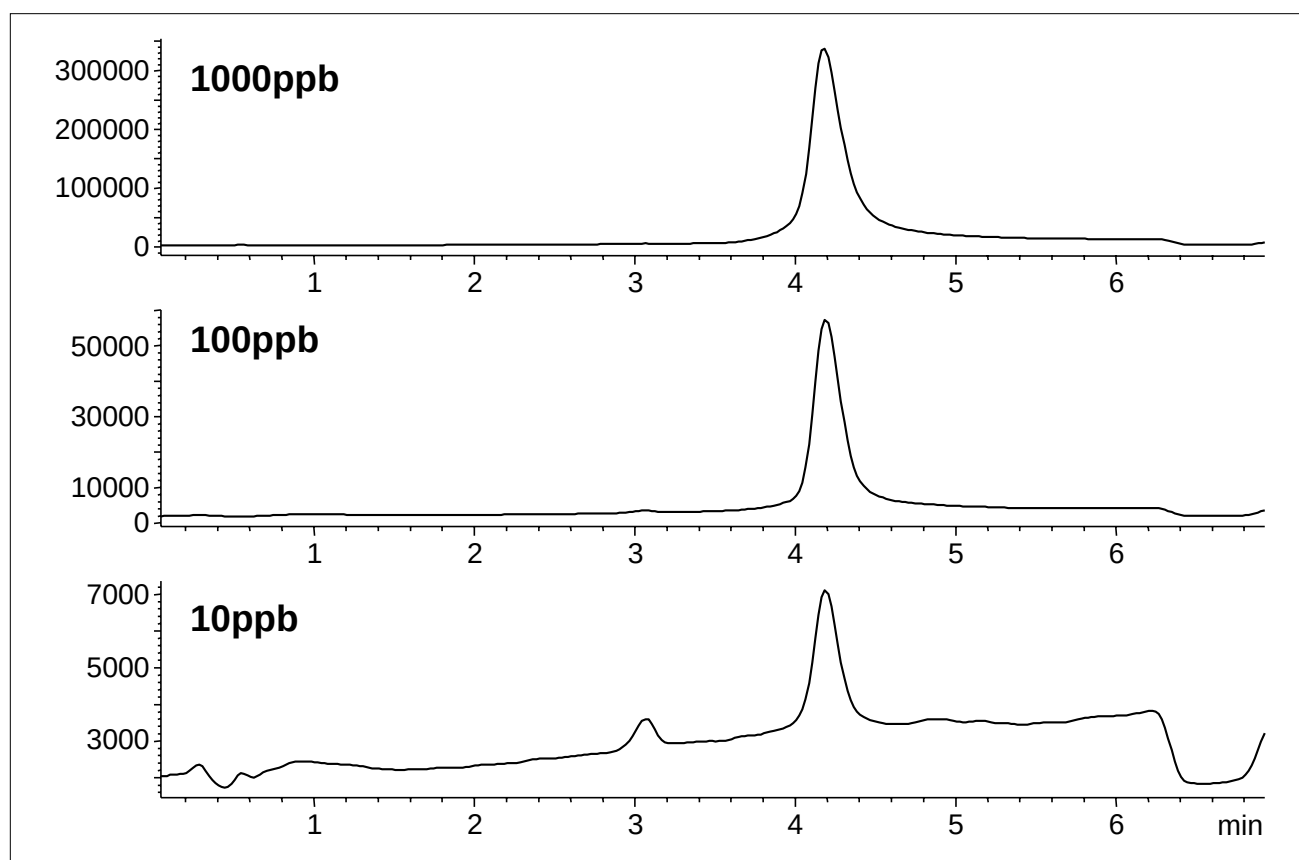


Fig.2 SIM Chromatograms of copper pyriithione

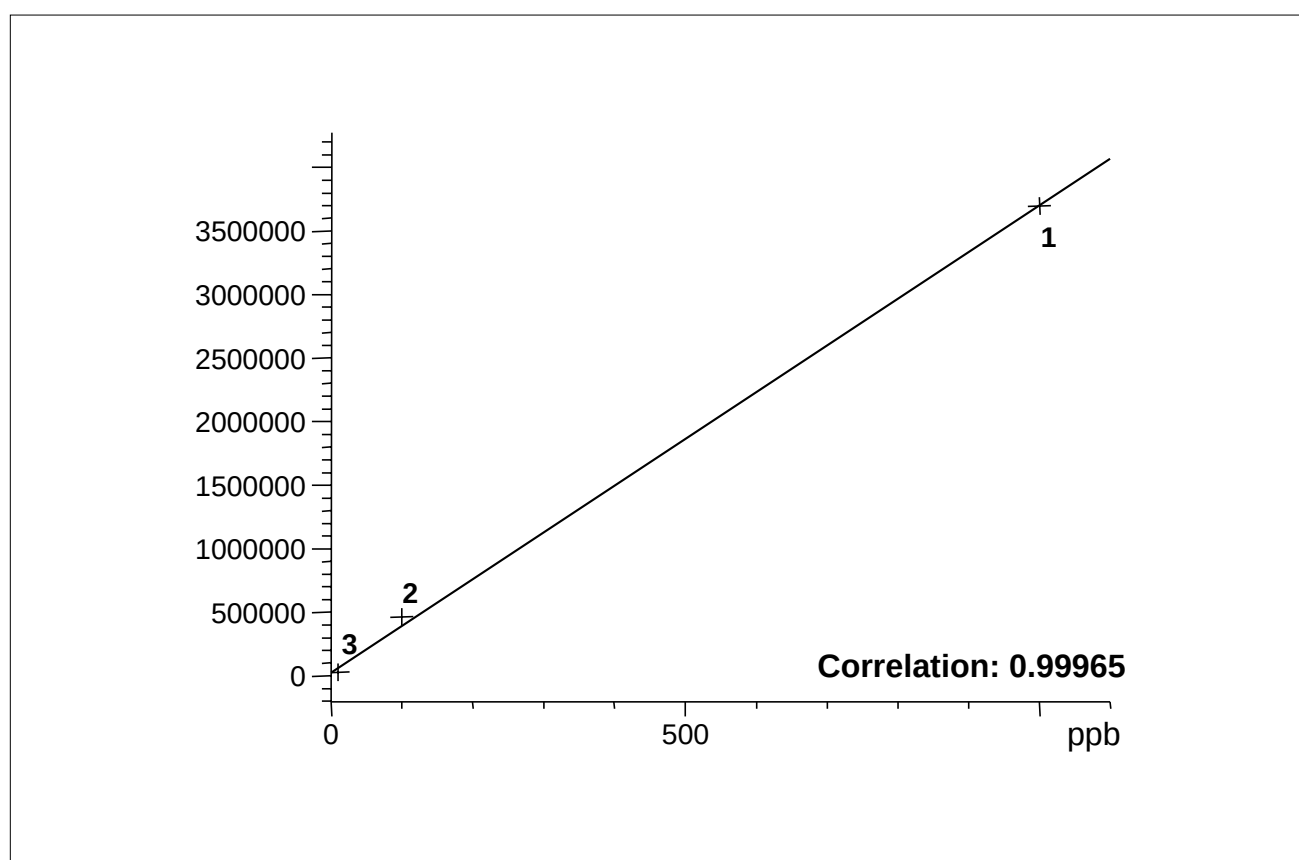


Fig.3 Calibration curve of copper pyriithione